

## アシルアミノ-1,3,5-トリ アジン類のDimroth転位 V

2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-  
トリアジン類の合成とそのDimroth転位

本田 格\* 下村 与治\*

Dimroth Rearrangement of Acylamino-1,3,5-triazines. V.  
Synthesis and Dimroth Rearrangement of 2-  
Acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines.

Itaru HONDA\* and Youji SHIMOMURA\*

( Received Aug. 1, 1987 )

2-Amino-4-substituted-1,3,5-triazines ( $R=CH_3$ ,  $(CH_3)_3C$ ,  $NH_2$ ,  $N(CH_3)_2$  or  $N(C_2H_5)_2$  as the substituted group at position 4) were reacted with benzoic or acetic anhydrides to afford 2-acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines. Then, most of 2-acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines obtained by acylation were converted to 2-formylamino(or amino)-4-substituted-6-phenyl(or methyl)-1,3,5-triazines undergoing Dimroth rearrangement reaction. However, the Dimroth rearrangement products could be not obtained in the cases of  $R=N(CH_3)_2$  or  $N(C_2H_5)_2$  as a substituted group. It was found that the reaction rate constant of Dimroth rearrangement decreases with increase of the ability of the substituted group to donate electrons, and Hammett's law is applicable to this Dimroth rearrangement for the substituent constant  $\sigma_m$  of meta-substituted benzene derivatives.

---

\* 工業化学科

# 1. 緒 言

前報 I ~ IV<sup>1-4)</sup>においては、いずれも 2,4-ビスアシルアミノ-1,3,5-トリアジン類のDimroth転位について報告してきた。

そこで、本報においてモノアシルアミノ体、すなわち 2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類の合成とそのDimroth転位について検討したところ、大部分のモノアシルアミノ体においてもビスアシルアミノ体の場合と同様な反応機構によりDimroth転位が可能であり、またトリアジン環の4位の置換基の電子供与性が増大するにつれてDimroth転位の反応速度は減少することを認めたので報告する。

これらの反応経路をFig. 1に示す。

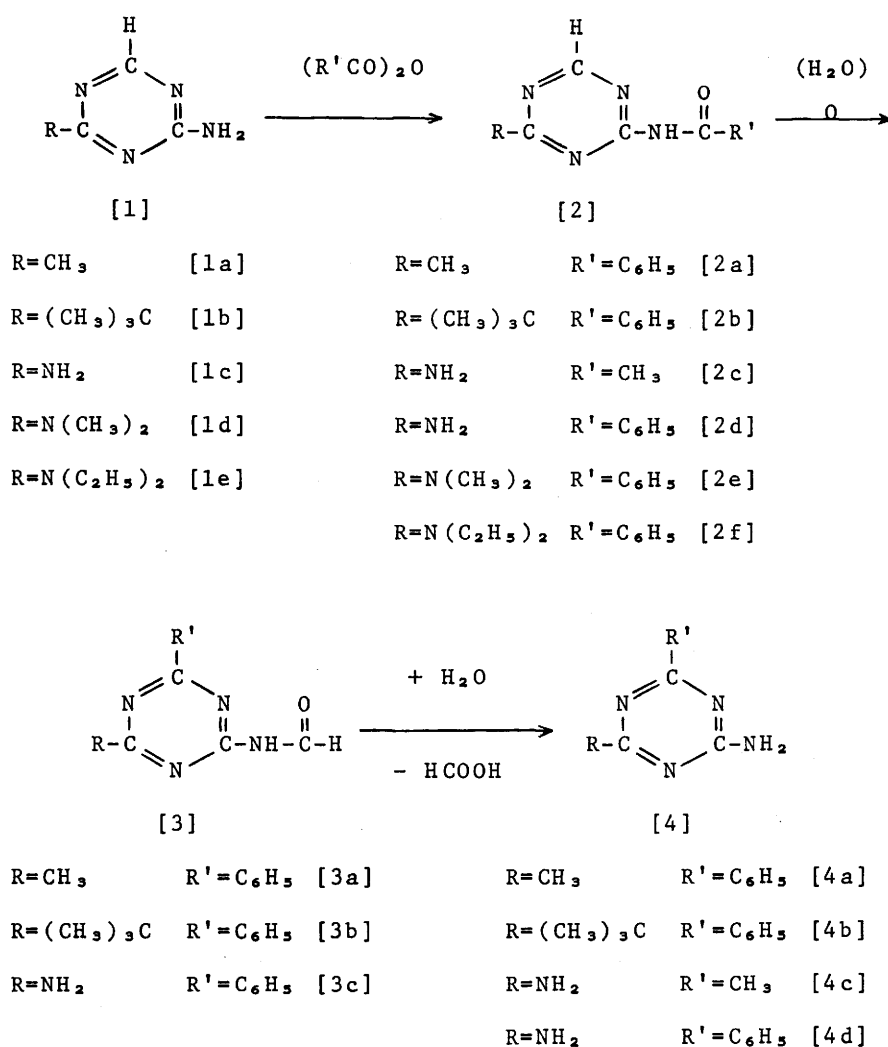


Fig. 1 Reaction Scheme.

## 2. 実験方法

### 2.1 機器分析

各種反応によって得られた化合物の機器分析については、前報<sup>1)</sup>の場合と同様である。なお、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの一部は日本電子製JNM-GX270型装置(270MHz)によっても測定された。

### 2.2 原料の合成

#### 2.2.1 2-アミノ-4-メチル-1,3,5-トリアジン〔1a〕の合成

文献<sup>5)</sup>記載の方法で合成した2-アミノ-4-メチル-6-ヒドラジノ-1,3,5-トリアジンを既報<sup>6)</sup>の方法に準じてペルオキシ二硫酸カリウムで酸化的水素置換をし、2-アミノ-4-メチル-1,3,5-トリアジン〔1a〕, m.p. 189~190℃(文献値<sup>7)</sup> m.p. 187~188℃), を得た。

#### 2.2.2 2-アミノ-4-teeブチル-1,3,5-トリアジン〔1b〕の合成

文献<sup>8)</sup>記載の方法で合成した2, 6-ジクロロ-4-teeブチル-1,3,5-トリアジンに水-アセトン中, 0~3℃でアンモニアを反応させて2-アミノ-4-teeブチル-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジンを収率80%で得た。精製品m.p. 105~106℃(アセトン-水), C<sub>t</sub> 45.14%, H<sub>t</sub> 5.98%, N<sub>t</sub> 30.07%; C<sub>c</sub> 45.05%, H<sub>c</sub> 5.94%, N<sub>c</sub> 30.02%, IR(cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{NH}$  3320,  $\delta_T$ (トリアジン環面外変角)830, <sup>1</sup>H-NMR(重水素化ジメチルスルホキシド, 室温),  $\delta$ (ppm), CH<sub>3</sub>1.25, NH<sub>2</sub>7.18。

2-アミノ-4-teeブチル-6-クロロ-1,3,5-トリアジンにアセトニトリル中, ヒドラジンを還流下に反応させて2-アミノ-4-teeブチル-6-ヒドラジノ-1,3,5-トリアジンを収率95%で得た。精製品m.p. 193~194℃(エタノール), C<sub>t</sub> 46.08%, H<sub>t</sub> 7.75%, N<sub>t</sub> 46.68%; C<sub>c</sub> 46.14%, H<sub>c</sub> 7.74%, N<sub>c</sub> 46.12%, IR(cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{NH}$  3300,  $\delta_T$  820, <sup>1</sup>H-NMR(重水素化ジメチルスルホキシド, 室温),  $\delta$ (ppm), CH<sub>3</sub>1.20, N-NH<sub>2</sub>4.19, C-NH<sub>2</sub>6.73, NH<sub>2</sub>8.15。

2-アミノ-4-teeブチル-6-ヒドラジノ-1,3,5-トリアジンを既報<sup>6)</sup>の方法に準じて, 2-ブロパノール-水中, 60℃で空気酸化して2-アミノ-4-teeブチル-1,3,5-トリアジン〔1b〕を収率73%で得た。精製品m.p. 141~142℃(ベンゼン), C<sub>t</sub> 55.33%, H<sub>t</sub> 8.30%, N<sub>t</sub> 37.07%; C<sub>c</sub> 55.24%, H<sub>c</sub> 7.95%, N<sub>c</sub> 36.81%, IR(cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{NH}$  3300,  $\delta_T$  845, <sup>1</sup>H-NMR(重水素化ジメチルスルホキシド, 室温),  $\delta$ (ppm), CH<sub>3</sub>1.24, NH<sub>2</sub>7.40, H<sub>T</sub>(トリアジン環に結合)8.45。

#### 2.2.3 2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン〔1c〕の合成

文献<sup>9)</sup>記載の方法によって合成した。m.p. 310~311℃(文献値<sup>9)</sup> m.p. 310~311℃)。

#### 2.2.4 2-アミノ-4-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン〔1d〕の合成

文献<sup>10)</sup>記載の方法で合成した2-アミノ-4-ジメチルアミノ-6-クロロ-1,3,5-トリアジンを, 文献<sup>11)</sup>記載の方法に準じてトリフェニルホスフィンにより還元水素化して2-アミノ-4-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン〔1d〕, m.p. 190~191℃(文献値<sup>12)</sup> m.p. 189~190℃), を得た。

#### 2.2.5 2-アミノ-4-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン〔1e〕の合成

文献<sup>13)</sup>記載の方法で合成した2, 6-ジヒドラジノ-4-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジンを既報<sup>14)</sup>の方法に準じて空気酸化して2-アミノ-4-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン〔1e〕, m.p. 110~111℃(文献値<sup>12)</sup> m.p. 110~111℃), を得た。

#### 2.2.6 酸無水物類

無水安息香酸及び無水酢酸については、前報<sup>1), 3)</sup>に述べたものを使用した。

## 2.3 2-アミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔1〕のアシル化

2-アミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔1〕と無水安息香酸とを溶媒を加えることなしに混合し加熱反応させ、反応後、適当な溶媒を加えて2-ベンゾイルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のみを沈澱させて得た。ただし、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン〔1c〕のモノアシル化の場合、ビスアシル化を防ぐため酸無水物を理論量の1~2倍にとどめ、かつ反応を均一系で容易に進行させるため、アセチル化の場合は酢酸を溶媒として加え、またベンゾイル化の場合には安息香酸を添加した。

## 2.4 Dimroth転位

2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕を水(場合によりエタノール、酢酸、塩酸、または水酸化ナトリウムを添加)とともに加熱還流してDimroth転位させ、水及び有機溶媒を減圧下に留去し、あらかじめアルカリが添加されている場合を除き、残留物を少量の水酸化ナトリウム水溶液で処理し、沈澱として粗製の2-ホルミルアミノ-4-置換-6-フェニル-1,3,5-トリアジン類〔3〕、または2-アミノ-4-置換-6-フェニル(またはメチル)-1,3,5-トリアジン類〔4〕を得た。

## 3. 実験結果

### 3.1 2-アミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔1〕のアシル化

2-アミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔1〕の酸無水物によるアシル化の結果をTable 1に示す。

### 3.2 2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕の機器分析

アシル化によって得られた2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕を再結晶によって精製したものの元素分析結果をTable 2に、またIR及び<sup>1</sup>H-NMRの測定結果をTable 3に示す。

### 3.3 2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のDimroth転位

#### 3.3.1 水または水-エタノール中での反応

2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕の水または水-エタノール中でのDimroth転位の結果をTable 4に示す。

#### 3.3.2 アルカリまたは酸を添加した場合の反応

2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のDimroth転位を、水-エタノール中でアルカリまたは酸を添加して行った場合の結果をTable 5に示す。

### 3.4 Dimroth転位生成物〔3〕または〔4〕の機器分析

2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のDimroth転位によって生成した2-ホルミルアミノ-4-置換-6-フェニル-1,3,5-トリアジン類〔3〕、または2-アミノ-4-置換-6-フェニル-1,3,5-トリアジン類〔4〕のうち、よく知られている化合物を除き、再結晶によって精製したものの元素分析結果をTable 6に、またIR及び<sup>1</sup>H-NMRの測定結果をTable 7に示す。

Table 1 Acylation of 2-Amino-4-substituted-1,3,5-triazines [1]  
with Acid Anhydrides.

R	R'	Molar Ratio	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (hr)	Products Yield (%)
CH <sub>3</sub>	[1a] C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1.25	160	2	[2a] 41 <sup>a)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	[1b] C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1	160	1	[2b] 44 <sup>a)</sup>
NH <sub>2</sub>	[1c] CH <sub>3</sub>	1 : 2 <sup>b)</sup>	Reflux <sup>b)</sup>	2	[2c] 41 <sup>c)</sup>
NH <sub>2</sub>	[1c] C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1 <sup>d)</sup>	140	3	[2d] 80 <sup>e)</sup>
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[1d] C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1.25	180	1	[2e] 78 <sup>e)</sup>
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	[1e] C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1.25	180	1	[2f] 50 <sup>f)</sup>

a) Precipitated by addition of carbon tetrachloride. b) Acetic acid was added in the ratio 15ml/g-[1c]. c) Precipitated by cooling. d) Benzoic acid was added in the molar ratio 1:1:1. e) Precipitated by addition of benzene. f) Precipitated by addition of benzene-n-hexane.

Table 2 Elemental Analysis of 2-Acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines [2].

	M.P. (°C)	Recrystallized from	Elemental Analysis (Found/(Calcd.))		
			C (%)	H (%)	N (%)
[2a]	120-122	Benzene	62.02 (61.67)	4.54 (4.71)	25.49 (26.15)
[2b]	119-120	Carbon Tetrachloride	65.48 (65.61)	6.32 (6.29)	21.93 (21.86)
[2c]	263-264	Dioxane	39.21 (39.21)	4.66 (4.61)	45.68 (45.73)
[2d]	217-218	Dioxane	55.83 (55.81)	4.39 (4.22)	32.66 (32.54)
[2e]	190-191	Benzene	59.63 (59.25)	5.32 (5.39)	28.93 (28.79)
[2f]	125-126	Benzene- n-Hexane	61.99 (61.98)	6.34 (6.32)	25.80 (25.81)

Table 3 IR and  $^1\text{H}$ -NMR of 2-Acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines [2].

	IR( $\text{cm}^{-1}$ )				$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>			
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{T}}$ <sup>b)</sup>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{H}_\text{B}$ <sup>c)</sup>	$\text{NH}_2$	$\text{H}_\text{T}$ <sup>d)</sup>	NH
[2a]	1720	820	2.53	---	m-, p- o- 7.4-7.7 7.95	---	8.95	11.35
[2b]	1700	840	1.30	---	m-, p- o- 7.4-7.7 7.96	---	9.03	11.33
[2c]	1670	810	2.21	---	---	7.37	8.27	10.20
[2d]	1720	820	---	---	m-, p- o- 7.4-7.6 7.89	7.4-7.6	8.36	10.68
[2e]	1665	795	3.06 3.12	---	m-, p- o- 7.5-7.6 7.89	---	8.43	10.74
[2f]	1720	820	1.12	3.55	m-, p- o- 7.4-7.6 7.94	---	8.46	10.76

a) Measured in dimethylsulfoxide- $d_6$  at room temperature. b) Out-of-plane deformation vibration of the triazine ring. c) Protons bonded to the benzene ring. d) Proton bonded to the triazine ring.

#### 4. 考 察

##### 4.1 2-アミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類 [1] のアシル化

2-アミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類 [1] の酸無水物によるアシル化は反応としては容易であったが、生成した2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類 [2] が一般の有機溶媒に比較的良好に溶解するため、未反応の酸無水物及び副生する酸との分離を能率よく行うことが困難であった。従って、比較的良好な有機溶媒に難溶な [2e] を除いて、いずれの場合もアシル体の収率はよくなかった。また、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン [1c] のモノベンゾイル化においては、副生するビスベンゾイル体がベンゼンに易溶性であるのに対し、モノベンゾイル体 [2d] は比較的難溶であったので、[2d] の収率はよかった。これに反して、[1c] のモノアセチル化においては、モノアセチル体 [2c] 及び副生するビスアセチル体とともにほとんどの有機溶媒に難溶であった。ただ、酢酸に対してのみ [2c] とビスアセチル体とでは、その溶解度にわずかの差があったので、酢酸による分離を試みたが、この方法もそれほど能率はよくなく、収率は満足すべきものでなかった。[2c] のジオキサンの再結晶も元素分析用試料を得るのに辛うじて適用できる程度であり、きわめて能率はよくなかった。

Table 4 Dimroth Rearrangement of 2-Acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines [2] in Water or Water-Ethanol.

Starting Material	Reaction Media	Refluxing Time(hr)	Products Yield(%)		Recovery (%)	
[2a]	Water-Ethanol ( 1 : 2 )	5	[3a]	7 <sup>a)</sup>	[2a]	67 <sup>a)</sup>
[2b]	Water-Ethanol ( 3 : 1 )	10	[3b]	8 <sup>a)</sup>	[4b] 74 <sup>a)</sup> [1b] 7 <sup>a)</sup>	[2b] 5 <sup>a)</sup>
[2c]	Water	5			[4c] 42 <sup>a)</sup> [1c] 43 <sup>a)</sup>	
[2d]	Water	5	[3c]	60	[4d]	9
[2d]	Water	10	[3c]	36	[4d]	48
[2e] <sup>b)</sup>	Water-Ethanol ( 1 : 1 )	5				[2e] 94
[2f] <sup>b)</sup>	Water-Ethanol ( 1 : 1 )	10			[1e] 8 <sup>a)</sup>	[2f] 91 <sup>a)</sup>

a) The results were obtained by means of  $^1\text{H}$ -NMR analysis of the reaction mixtures. b) The starting materials were so insoluble that they could be not reacted in water.

#### 4.2 2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のDimroth転位

2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のDimroth転位におけるTable 4の結果からわかるとおり、置換基がジメチルアミノ基〔2e〕及びジエチルアミノ基〔2f〕の場合を除き、水または水-エタノール中で還流加熱することにより転位反応が起こり、転位生成物、2-ホルミルアミノ-4-置換-6-フェニル-1,3,5-トリアジン類〔3〕または2-アミノ-4-置換-6-フェニル(またはメチル)-1,3,5-トリアジン類〔4〕が得られた。2-アセチルアミノ-4-アミノ-1,3,5-トリアジン〔2c〕の転位反応では、中間に生成するホルミルアミノ体〔3〕が加水分解され易いため、〔3〕の生成が確認できなかった。また、置換基がアルキル基である〔2a〕及び〔2b〕の場合は、アシル体が水に不溶のため、水のみによる反応は試みなかった。

また、Table 5の結果からわかるとおり、アルカリまたは酸を添加した場合のうち、転位反応が可能な場合、生成物はいずれもホルミルアミノ体〔3〕の加水分解されたアミノ体〔4〕のみであった。水-エタノール系でDimroth転位が不可能であった〔2e〕及び〔2f〕について、アルカリまたは酸を添加しても転位生成物は全く得られず、原料〔2e〕を回収するか、またはたんにアシル基が加水分解を受けた〔1d〕及び〔1e〕をそれぞれ得たにすぎなかった。

Table 5 Dimroth Rearrangement of 2-Acylamino-4-substituted-1,3,5-triazines [2] in Addition of Alkali or Acid in Water-Ethanol.

Starting Material	Added Reagents	Refluxing Time(hr)	Products Yield(%)	Recovery (%)
[2a]	NaOH	1	[4a] 39	
[2b]	NaOH	1	[4b] 36	
[2b]	HCl	1	[4b] 14	
[2e]	NaOH	5	[1d] 100	
[2e]	CH <sub>3</sub> COOH <sup>a)</sup>	5	[1d] 42 <sup>b)</sup>	[2e] 8 <sup>b)</sup>
[2f]	NaOH	3	[1e] 87	
[2f]	HCl <sup>a)</sup>	3	[1e] 44	
[2f]	CH <sub>3</sub> COOH <sup>a)</sup>	3	[1e] 64	

a) In the cases, the reaction media contained no ethanol. b) The results were obtained by means of <sup>1</sup>H-NMR analysis of the reaction mixture.

Table 6 Elemental Analysis of Dimroth Rearrangement Products [3] or [4].

	M.P. (°C)	Recrystallized from	Elemental Analysis (Found/(Calcd.))		
			C (%)	H (%)	N (%)
[3c]	302-303	Dioxane	55.65 (55.81)	4.05 (4.22)	32.41 (32.54)
[4a]	155.5-156 <sup>a)</sup>	Ethanol	64.26 (64.50)	5.33 (5.41)	30.29 (30.09)
[4b]	108-109	Benzene	68.26 (68.39)	7.36 (7.06)	24.64 (24.54)

a) Lit. m. p. 155-156°C<sup>15)</sup>.



Table 7 IR and  $^1\text{H-NMR}$  of Dimroth Rearrangement Products [3] or [4].

	IR (cm <sup>-1</sup> )				<sup>1</sup> H-NMR δ (ppm) <sup>a)</sup>				
	ν <sub>NH</sub>	ν <sub>C=O</sub>	δ <sub>T</sub> <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H <sub>B</sub> <sup>c)</sup>	H-C=O	NH	
[3c]	3350	1700	820	---	6.85	m-, p- o- 7.4-7.6 8.35	9.51	9.90 <sup>d)</sup>	
[4a]	3300	---	830	2.43	7.4-7.7	m-, p- o- 7.4-7.7 8.36	---	--- <sup>e)</sup>	
[4b]	3340	---	840	1.35	7.3-7.7	m-, p- o- 7.3-7.7 8.40	---	--- <sup>e)</sup>	

a) Measured in dimethylsulfoxide- $d_6$ . b) Out-of-plane deformation vibration of the triazine ring. c) Protons bonded to the benzene ring. d) Measured at 150°C. e) Measured at room temperature.

#### 4.3 2-ベンゾイルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕のDimroth転位反応速度と置換基の電子供与性との関係

Table 4に記載した2-ベンゾイルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類〔2〕の転位反応の生成物の収率から、これらのDimroth転位反応が一次反応速度式に従うもの、及び反応速度定数が前報<sup>1)</sup>で述べたイオン化能(WinsteinのY値<sup>16)</sup>)との間に

$$\log k = 0.439Y - 2.862$$

の関係があるものと仮定して、25%エタノール( $Y=2.908$ )中での反応速度定数 $k$ を計算によって求め、この $k$ とベンゼン系におけるHammett則の置換基定数 $\sigma_m$ とをまとめてTable 8に示す。また、Table 8中には、前報<sup>1)</sup>で得られた2,4-サービスベンゾイルアミノ-1,3,5-トリアジンの転位反応速度定数も付記した。この場合、反応する箇所が2箇所あることから、モノベンゾイルアミノ体と比較するため、速度定数の値は半分の値を採用した。

Table 8の結果から

$$\log k = 3.0536\sigma_m - 2.6437 \quad (r=0.9704)$$

の式が得られ、Hammett則が成立することがわかった。すなわち、置換基Rの電子供与性が大きくなるとDimroth転位反応が抑制されることを意味している。この結果は前報<sup>2)</sup>で述べた考察と一致するものである。置換基Rがジメチルアミノ基〔2e〕の場合、 $\sigma_m = -0.211$ であり、この値をHammett則の前式に代入すれば $k = 5.15 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$ が得られ、従ってTable 4の50%エタノール系の実験条件に換算すれば、収率10%で転位生成物が得られなければならないことになる。しか

Table 8 Reaction Rate Constant of Dimroth Rearrangement of  
2-Benzoylamino-4-substituted-1,3,5-triazines [2] in  
25% Ethanol.

Substituted		Hammett's	Reaction Rate
Group	R	$\sigma_m$	Constant k ( $\text{min}^{-1}$ )
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{NH}$		0.217	$1.14 \times 10^{-2}$
$\text{CH}_3$	[2a]	-0.069	$9.12 \times 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	[2b]	-0.10	$1.24 \times 10^{-3}$
$\text{NH}_2$	[2d]	-0.16	$9.39 \times 10^{-4}$

し、全く転位生成物は得られていない。また、置換基Rがジエチルアミノ基〔2f〕の場合、この置換基の $\sigma_m$ は知られていないけれども、ジメチルアミノ基の場合とほぼ等しいか、より電子供与性は大きいものと推定できるが、ジメチルアミノ基の場合と同様、全く転位生成物は得られていない。ジメチルアミノ基〔2e〕及びジエチルアミノ基〔2f〕の場合には、電子供与性以外の効果もあると考えねばならないが、これについては不明である。

#### 4.4 2-アセチルアミノ-4-アミノ-1,3,5-トリアジン〔2c〕と2,4-ビスアセチルアミノ-1,3,5-トリアジンとのDimroth転位反応速度定数の比較

Table4の2-アセチルアミノ-4-アミノ-1,3,5-トリアジン〔2c〕の水中でのDimroth転位が一次反応速度式に従うものとして反応速度定数を求めると $k=7.88 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$ となった。また、前報<sup>3)</sup>で得られた2,4-ビスアセチルアミノ-1,3,5-トリアジンの転位反応速度定数は $1.04 \times 10^{-1} [\text{min}^{-1}]$ であった。この場合も、反応する箇所が2箇所あることからこの値の半分の値を採用し、かつアセチルアミノ基の $\sigma_m$ が0.21であることを考慮し、Hammett則が適用できるものとする

$$\log k = 4.9176 \sigma_m - 2.3167$$

を得た。この式の反応定数 $\rho$ の値は前のベンゾイルアミノ体のHammett則の式の $\rho$ の値に比べてかなり大きい値であった。

## 5. 結 論

6種の2-アシルアミノ-4-置換-1,3,5-トリアジン類を合成し、それらのDimroth転位反応を行った結果、置換基がジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基の場合を除き、いずれもDimroth転位が可能であり、転位生成物として2-ホルミルアミノ(またはアミノ)-4-置換-6-フェニ

ル(またはメチル)-1,3,5-トリアジン類を得た。また, このDimroth転位の反応速度は置換基の電子供与性の増大とともに減少し, 反応速度定数とベンゼン誘導体の置換基定数  $\sigma_m$  との間にHammett則が成立することを認めた。

おわりに本研究に協力いただいた当時の学部の学生諸君に, また270MHz<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定していただいた卯西昭信助教授に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 33, 185 (1985)
- 2) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 34, 25 (1986)
- 3) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 34, 173 (1986)
- 4) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 35, 163 (1987)
- 5) 卯西昭信, 大前忠史, 藤原 守, 本田 格, 有機合成化学, 28, 346 (1970)
- 6) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 32, 239 (1984)
- 7) T. Kametani, K. Okui, M. Koizumi, *J. Heterocyclic Chem.*, 9, 1013 (1972).
- 8) A. D. Forbes, P. Gould, I. R. Hills, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1113.
- 9) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 32, 167 (1984)
- 10) W. M. Pearlmann, C. K. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3726 (1948).
- 11) Shell International Research, *Neth. Appl.*, 6,414,352 (1965)  
[*Chem. Abstr.*, 63, 16369c (1965)].
- 12) O. Clauder, G. Bulscu, *Magyer Kem. Folyoirat*, 57, 68 (1951)  
[*Chem. Abstr.*, 46, 4023g (1952)].
- 13) 卯西昭信, 高塚亮三, 本田 格, 工化, 74, 1247 (1971)
- 14) 本田 格, 下村与治, 福井大工報, 33, 51 (1985)
- 15) K. R. Huffman, F. C. Schaefer, *J. Org. Chem.*, 28, 1812 (1963).
- 16) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2770

